

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В АЗОТНОКИСЛЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

О.Ю. Горяева, В.И. Скороходов
Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Рассмотрена возможность фотометрического определения платины и палладия в азотно-кислых серебросодержащих растворах. Проведено спектрофотометрическое исследование растворов. Разработана методика экспресс-анализа платины и палладия.

Горяева Ольга Юрьевна – аспирант кафедры металлургии тяжелых цветных металлов Уральского государственного технического университета.

Автор 5 печатных работ, 2 авторских свидетельств.

Скороходов Владимир Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии тяжелых цветных металлов Уральского государственного технического университета.

Основные научные интересы: исследования сорбционного извлечения, разделения цветных, редких и благородных металлов. Очистка сточных вод. Переработка техногенных отходов на основе сорбционных и электрохимических процессов. Аналитический контроль.

Автор 60 печатных работ, 30 авторских свидетельств.

На кафедре МТЦМ УГТУ-УПИ разработана технология сорбционного извлечения платины и палладия из серебросодержащих растворов от переработки медеэлектролитных шламов [1]. В настоящее время технология внедрена на АО “Уралэлектромедь”. Для успешного функционирования сорбционно-гидролитической технологии аффинажа серебра актуальным является быстрый и надежный метод контроля растворов после сорбции на содержание платины и палладия.

Появление платиноидов в растворе после сорбционной очистки свидетельствует о насыщении ионита. Таким образом, возникает необходимость в постоянном оперативном контроле ра-

створов после сорбции. В настоящее время на АО “Уралэлектромедь” для определения содержания платиновых металлов в растворах используют методы атомно-абсорбционной спектроскопии и эмиссионной спектроскопии с низкотемпературной плазмой. Применение дорогостоящей аппаратуры не устраняет основного недостатка многих методов анализа - их длительности. Длительность процесса анализа объясняется тем, что при содержаниях серебра в анализируемых растворах, на 3-5 порядков превышающих содержание платиноидов и существенно искажающих аналитический сигнал, значительное время затрачивается на отделение серебра. Исходя из этого, данные методы не могут быть использованы для экспресс-анализа.

Изучение влияния режимов выщелачивания сплава Доре на сорбцию платины и палладия показало, что палладий в растворах после выщелачивания находится только в виде нитратных комплексов, а платина по крайней мере в виде двух форм: нитратной и аммиачной. Соотношение этих форм должно зависеть от условий выщелачивания. Причем нитратная форма поглощается ионитом, а сорбция аммиачной формы отсутствует.

Как следует из [2, 3], аммиачные комплексы платины и палладия бесцветны. По-видимому, именно по этой причине цвет растворов после сорбционной очистки приобретал характерный для ионов меди голубой цвет. Причем это отмечалось вне зависимости от условий получения растворов, когда концентрация платины изменялась от 0 до 60 мг/л, т.е. в данном случае остаточ-

ные количества платины в видимой части спектра "бесцветны", что лишний раз свидетельствует об аминном характере комплексов платины. Для подтверждения этого были сняты электронные спектры в видимой и ближней ультрафиолетовой области длин волн.

Как показало предварительное снятие спектров, начиная с частот, равных $27.5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и выше, наблюдается значительное поглощение ионов меди (рис. 1 кривая 8). Поскольку содержание меди в серебросодержащих растворах на 1-2 порядка выше содержания платиноидов, ее присутствие значительно искажает спектр поглощения

платиновых металлов. Чтобы избежать этого негативного явления, спектры поглощения исследуемых растворов снимали не относительно воды, а относительно серебросодержащих растворов, из которых платиноиды были удалены специальными сорбентами, синтезированными Черкасским НИИПМ (рис. 1 кривая 7). Данные иониты, как и ионит ВП-1П, поглощают анионные комплексы платиновых металлов, причем степень извлечения на 2-3 порядка выше, чем у ВП-1П. На рис. 1 представлен вид спектров поглощения растворов выщелачивания, номера которых соответствуют табл. 1

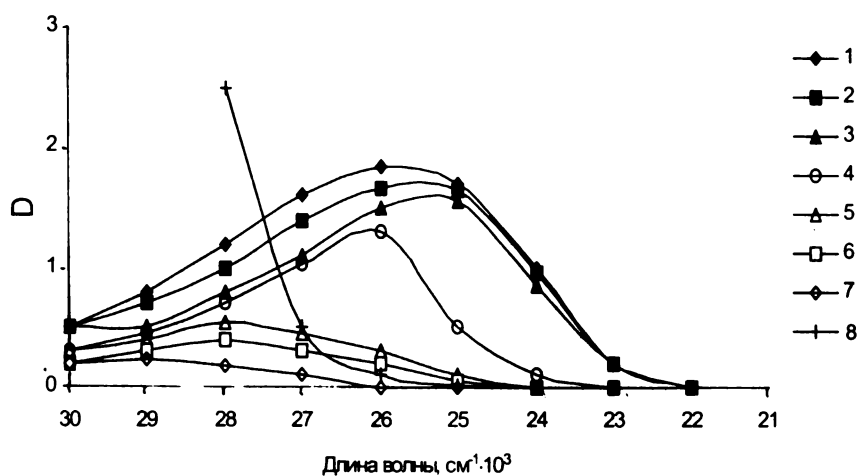


Рис. 1. Спектры поглощения растворов выщелачивания.

Представленные спектры убедительно свидетельствуют о влиянии концентрации NH_4NO_3 в

исходном растворе для выщелачивания на формы нахождения в этом растворе платиноидов.

Таблица 1

Результаты выщелачивания сплава Доре при различных концентрациях иона аммония ($t = 110-150^\circ\text{C}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{исх}} = 150 \text{ г/л}$, продолжительность 6 часов)

№ п/п	Источник ионов аммония	Концентрация ионов аммония в растворе для выщелачивания, г-ион/л	$[\text{NH}_4^+]$, г/л	$[\text{HNO}_3]$, г/л	Ag, мг/л	Pt, мг/л	Pd, мг/л
1	NH_4NO_3	0	0	2.02	183.4	0.13	0.48
2	NH_4NO_3	3.5	1.61	2.41	221.2	0.14	0.38
3	NH_4NO_3	7.0	3.73	1.61	178.2	0.14	0.42
4	NH_4NO_3	22.5	1.44	3.48	196.3	0.13	0.41
5	NH_4NO_3	56.5	5.42	8.83	206.2	0.11	0.39
6	NH_4OH	55.5	3.06	2.41	212.8	0.15	0.49

Разница в индивидуальных спектрах платины и палладия представляет возможности для фотометрического анализа этих элементов в серебросодержащих азотнокислых растворах. Конечно, при этом необходимо учитывать, что платина в исследуемых растворах частично находится в "бесцветной" форме. При выщелачивании сплава Доре по регламенту АО "Уралэлектро-

медь" [4] концентрация "бесцветных" комплексов составляет 3-8 мг/л, т.е. до 10 % от общего содержания платины в растворах. Поскольку содержание подобных комплексов в растворах находится практически на постоянном уровне, оно может быть учтено путем введения соответствующего коэффициента.

Кроме соединений платины и палладия в видимой области спектра заметным поглощением обладают ионы меди. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности от длины вол-

ны, полученная на фотоколориметре КФК-2 для раствора азотнокислой меди (CuNO_3) с концентрацией меди 5 г/л.

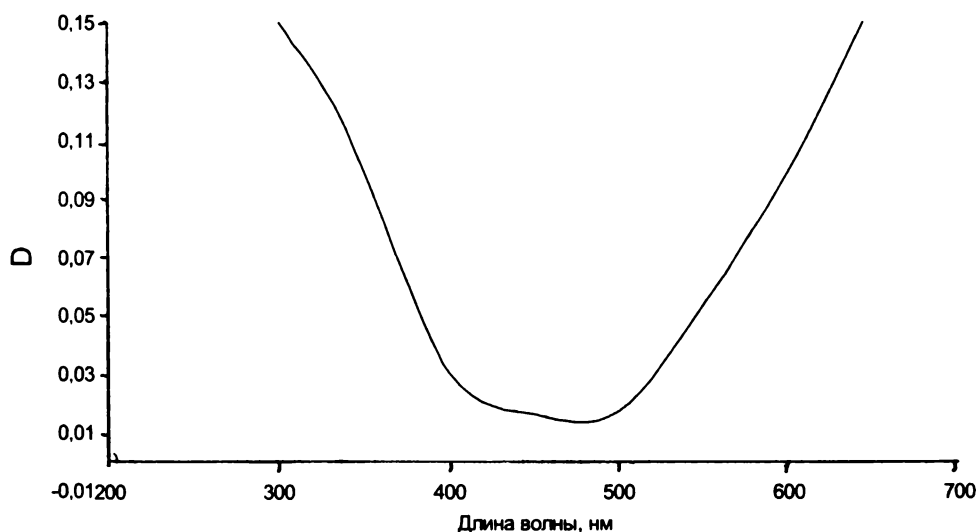


Рис 2. Зависимость оптической плотности от длины волны

Из рисунка видно, что наименьшее поглощение ионов меди достигается в диапазоне длин волн от 364 до 500 нм. Этот диапазон длин волн и был выбран для отработки методики экспресс-анализа на платиноиды.

Кроме меди заметным поглощением в этом диапазоне обладают ионы железа, хрома, ванадия, которые могут оказаться в растворе в результате коррозии нержавеющей аппаратуры. Однако неоднократный анализ азотнокислых серебросодержащих растворов не выявил заметных концентраций указанных элементов.

Оптимальные длины волн для фотометрирования растворов можно выбрать на основе зависимости, представленной на рис. 1.

Наиболее подходящими областями являются:

а) область пика поглощения платины $\nu = 25,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, что соответствует длине волны $\lambda = 391 \text{ нм}$;

б) область максимального поглощения палладия, которое возрастает с увеличением n , но ограничивается также возрастающим поглощением меди. Поэтому принимаем длину волны $\lambda = 364 \text{ нм}$, при которой поглощением меди еще можно пренебречь.

Исходя из этого, для фотометрирования были выбраны светофильтры, обеспечивающие световой поток с длинами волн 364 и 400 нм.

Анализируемый раствор фотометрировали на КФК-2 при двух указанных длинах волн. Для адаптации фоточувствительных элементов при изменении длины волны делали пятиминутную

паузу. С целью повышения точности измерений в качестве растворов сравнения использовали растворы, полученные после предварительного отделения платиноидов сорбцией на специальном ионите.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали, исходя из следующей модели:

$$D = D_{Pd} + D_{Pt} = b_{Pd} \cdot C_{Pd} + b_{Pt} \cdot C_{Pt}. \quad (1)$$

Эту зависимость рассчитывали как для $\lambda = 364 \text{ нм}$, так и для $\lambda = 400 \text{ нм}$:

$$D_{364} = b_{Pd}^{364} \cdot C_{Pd} + b_{Pt}^{364} \cdot C_{Pt}; \quad (2)$$

$$D_{400} = b_{Pd}^{400} \cdot C_{Pd} + b_{Pt}^{400} \cdot C_{Pt}. \quad (3)$$

Для определения коэффициентов экстинкции проведено фотометрирование растворов при выбранных длинах волн. Результаты выполненных измерений представлены в табл. 2.

В результате обработки экспериментальных данных были получены следующие значения коэффициентов экстинкции:

$$\begin{aligned} b_{Pd}^{364} &= 8,242 \cdot 10^{-3}; & b_{Pd}^{400} &= 2,036 \cdot 10^{-3}; \\ b_{Pt}^{364} &= 1,174 \cdot 10^{-2}; & b_{Pt}^{400} &= 1,171 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Исходя из этих коэффициентов, получена система уравнений, позволяющих рассчитать концентрации платины и палладия (в мг/л) по результатам измерений оптических плотностей на двух длинах волн D_{364} и D_{400} :

$$C_{Pd} = 161,3D_{364} - 161,7D_{400}; \quad (4)$$

$$C_{Pt} = 113,5D_{400} - 28,1D_{364}. \quad (5)$$

Таблица 2.

Результаты измерений оптической плотности растворов с известными концентрациями платины и палладия

Номер раствора	C_{Pd} , мг/л	C_{Pt} , мг/л	D_{364}	D_{400}
1	218	30.1	1.41	0.825
2	48	12	0.54	0.24
3	195	20	1.53	0.63
4	214	28.9	1.41	0.725
5	32	7	0.35	0.15
6	173	16.5	1.32	0.55
7	195	27.7	1.41	0.70
8	82	17	0.88	0.37
9	221	8.5	1.71	0.55
10	161	26.3	1.36	0.625
11	8	3	0.1	0.05
12	36	12	0.44	0.21
13	129	21.4	1.31	0.565
14	58	10.2	0.61	0.24
15	2	0	0.01	0.01
16	71	14.2	0.76	0.365
17	3	1	0.04	0.02
18	69	8	0.66	0.23
19	43	4.5	0.41	0.14
20	27	2	0.54	0.08
21	9	10.2	0.2	0.105

Для проверки этих уравнений были проведены измерения оптических плотностей реальных растворов с известными концентрациями платины и палладия. Кроме того, часть растворов готовили путем смешения трех рабочих растворов, которые предварительно были проанализированы на АО "Уралэлектромедь" с достаточной точностью (погрешность не превышала 0.5 %). Полученные результаты представлены в таблице 3.

Для оценки воспроизводимости и точности полученных результатов были использованы только результаты, относящиеся к растворам с оптической плотностью D , не превышающей единицу. За пределами этого диапазона не соблюдается закон Ламберта-Бугера-Бера. Особенно большие ошибки возникают при определении палладия.

Относительную погрешность результатов анализа рассчитывали следующим образом:

$$\Delta = \frac{S \cdot t_s}{\sqrt{n} [\overline{Me}]} \cdot 100, \% ; \quad (6)$$

$$S^2 = \sum_{n-2} (C_{Me} - C_{Me}^{расч.})^2 ; \quad [\overline{Me}] = \sum_n C_{Me} ,$$

где n - число измерений;

$[\overline{Me}]$ - средняя концентрация металла в растворе.

Относительная погрешность анализа для палладия составляет 11 %, а для платины - 2.5 %.

Максимальное время, необходимое для выполнения аналитической процедуры, не превышает 10 минут.

Таким образом, методика полностью соответствует предъявляемым к экспресс-анализу требованиям по времени продолжительности и точности получаемых результатов.

На основе проведенных исследований была предложена следующая методика контроля за процессом сорбционной очистки азотнокислых серебросодержащих растворов от платины и палладия:

1. Отобрать первую порцию фильтрата после переработки очередной партии серебросодержащего раствора. При необходимости отфильтровать. Полученный раствор используется в качестве раствора сравнения при фотометрировании.

Примечание. Для каждой партии серебросодержащего раствора, поступающего на сорбцию, должен быть получен и использован свой раствор сравнения.

2. Отобрать фильтрат, соответствующий контролируемой стадии сорбции, при необходимости отфильтровать и залить в рабочую кювету с толщиной слоя 10 мм.

3. Измерить оптическую плотность раствора при длинах волн 364 и 400 нм. После смены светофильтра выдержать паузу 5 минут.

4. Рассчитать концентрации платины и палладия (в мг/л) по формулам:

$$C_{Pd} = 161,3D_{364} - 161,7D_{400};$$

$$C_{Pt} = 113,5D_{400} - 28,1D_{364}.$$

5. Если оптическая плотность раствора превышает единицу, рабочий раствор и раствор сравнения необходимо разбавить. Для этого отобрать по 10 мл каждого раствора в мерные колбы вместимостью 50 мл, довести объем до метки 1 % раствором азотной кислоты и перемешать. Провести измерения оптической плотности разбавленного рабочего раствора относительно разбавленного раствора сравнения и рассчитать концентрации платины и палладия (в мг/л) по формулам:

$$C_{Pd} = 5 \cdot (161,3D_{364} - 161,7D_{400})$$

$$C_{Pt} = 5 \cdot (113,5D_{400} - 28,1D_{364})$$

Таблица 3

Результаты проверки адекватности полученных зависимостей концентрации платины и палладия от оптической плотности

Номер раствора	C_{pd} , мг/л	C_{pt} , мг/л	D_{364}	D_{400}	$C_{pd}^{расч}$, мг/л	$C_{pt}^{расч}$, мг/л
1	189	58	1.55	0.86	110.95	54.14
2	223	61	1.61	0.92	111.00	59.22
3	204	58	1.69	0.89	128.71	53.53
4	53	4	0.48	0.15	53.17	3.54
5	57	6	0.54	0.18	58.02	5.26
6	46	8	0.47	0.19	45.11	8.36
7	129	54	1.39	0.82	91.63	54.01
8	72	9	0.7	0.25	72.48	8.71
9	68	5	0.62	0.21	67.74	5.28
10	33	5	0.33	0.13	32.21	5.48
11	10	4	0.13	0.07	9.65	4.29
12	16	2	0.16	0.06	16.11	2.31
13	27	3	0.26	0.09	27.39	2.91
14	34	11	0.12	0.06	29.06	10.18
15	76	23	0.38	0.12	80.69	24.29
16	509	170	1.4	0.71	339.01	118.79
17	166	49	0.74	0.26	161.40	50.30
18	40	14	0.14	0.08	35.52	13.01
19	185	39	0.56	0.20	122.67	38.44
20	521	174	1.2	0.95	347.18	141.55
21	39	10	0.15	0.06	33.89	11.03
22	186	61	0.86	0.32	190.46	60.49
23	211	72	0.92	0.42	216.31	73.52

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. России № 2111272. Способ выделения платиновых металлов / Скороходов В.И., Горяева О.Ю., Рычков Д.М. и др. 1998.
2. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.: Химия, 1971.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.
4. Аффинаж золота и серебра при переработке сплава Доре на АО Уралэлектромедь: Технологический регламент. В.Пышма, 1996.

* * * * *